

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142147

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/06

H01M 2/16

H01M 4/14

H01M 4/38

H01M 4/62

(21)Application number : 2001-335873

(71)Applicant : JAPAN STORAGE
BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2001

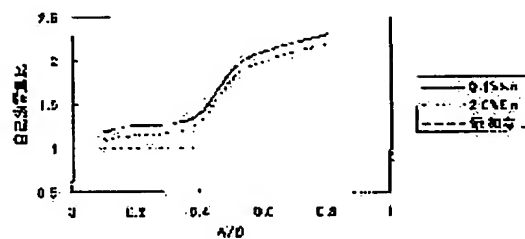
(72)Inventor : OMAE TAKAO

(54) LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead-acid battery having a small self-discharging amount and excellent in the discharge capacity characteristics and the lifetime performance.

SOLUTION: The positive electrode active material of this lead-acid battery contains metal (s) other than lead or its compound, wherein the condition $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ is met, where A is the theoretical capacity of the electrolytic solution and B is the theoretical capacity of the positive electrode active material. Favorable example(s) of the metal or its compound other than lead is/are Sb or Sb compound and/or Sn or Sn compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 03.04.2006

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142147

(P2003-142147A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H 0 1 M 10/06		H 0 1 M 10/06	L 5 H 0 2 1
2/16		2/16	M 5 H 0 2 8
4/14		4/14	Q 5 H 0 5 0
4/38		4/38	Z
4/62		4/62	B
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-335873 (P2001-335873)

(22) 出願日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地

(72) 発明者 大前 孝夫

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地 日本電池株式会社内

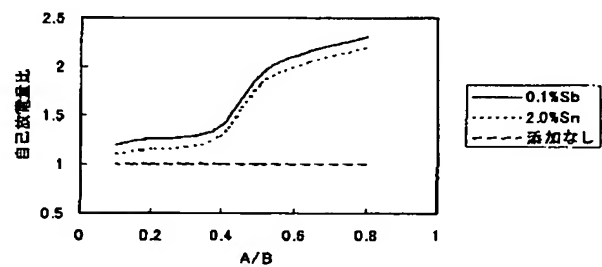
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 自己放電量が小さく、放電容量特性と寿命性能とに優れた鉛蓄電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質中に鉛以外の金属もしくは金属化合物を含む鉛蓄電池において、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとが $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ の関係を満たす。さらに、この鉛以外の金属もしくは金属化合物として、SbもしくはSb化合物および/またはSnもしくはSn化合物を正極活物質中に適量含有させることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質中に鉛以外の金属もしくは金属化合物を含む鉛蓄電池において、電解液の理論容量 A と正極活物質の理論容量 B とが $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ の関係にあることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】 前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物が Sb もしくは Sb 化合物であり、正極活物質中に含まれる Sb 量が、Pb 質量に対して 0.01～0.1 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】 前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物が Sn もしくは Sn 化合物であり、正極活物質中に含まれる Sn 量が、Pb 質量に対して 0.05～2.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】 前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物が Sb もしくは Sb 化合物と Sn もしくは Sn 化合物化合物とからなり、正極活物質中に含まれる Sb 量が Pb 質量に対して 0.01～0.1 質量%であり、かつ正極活物質中に含まれる Sn 量が Pb 質量に対して 0.05～2.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載の鉛蓄電池。

【請求項 5】 前記鉛蓄電池が制御弁式鉛蓄電池であって、該セパレータがシリカ粉末をセパレータ質量に対して 10～50 質量%含んでいることを特徴とする請求項 1、2、3、4 記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉛蓄電池、特に大部分の電解液が正負極活物質およびセパレータに吸収保持されている制御弁式鉛蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】環境保護や省エネルギーの観点から、鉛蓄電池に求められる性能はますます増大しており、特に放電容量の向上と寿命性能の向上に関わる開発が急がれている。

【0003】放電容量は、活物質である正負極活物質および電解液量により制限されるため、活物質の利用効率を改善することが行われている。一方、鉛蓄電池の寿命原因は、正極活物質の劣化、格子の腐食、負極のサルフェーション、電解液の枯渇などである。これらのことから各要素の改善が進められているが、中でも正極活物質の影響は大きいので数多くの検討がなされている。

【0004】鉛蓄電池の正極活物質は二酸化鉛からなり、その構造は多孔質であり、非常に大きな比表面積を有している。放電時には、電解液である硫酸が正極活物質の細孔内部に拡散し、二酸化鉛と反応して電流を発生する。そのため、正極活物質の利用効率を上げ、放電容量を大きくするためには、正極活物質中の細孔や比表面積を増大させればよいが、細孔を多くしすぎると、活物質構造が崩壊しやすくなるため、寿命性能が低下するという背反した現象が生じてしまう。

【0005】これらを解決するため、添加剤による正極活物質の改良が盛んに試みられている。例えば、正極活物質中に微量の Sb を添加することにより、活物質の骨格部分を強固にし、活物質を崩壊しにくくすることができ、寿命性能を向上させることができる。また、Sn を添加した場合には、二酸化鉛結晶中に取り込まれた Sn により活物質の比表面積が大きく増大し、放電容量が向上することなどが分かっている。

【0006】しかし、これらの金属を添加した場合には次のような欠点がある。すなわち、Sb や Sn は、電池使用中に正極活物質中からイオンの形となって徐々に放出され、電解液を通過して負極活物質へと移動して負極板上に電析する。そして、これらの金属の水素過電圧は、鉛に比べて小さいため、負極での水素発生反応を増大させる。この水素発生に伴い、負極上で水分解や電子の消費が起こるため、自己放電や水損失が増加してしまうことになる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述したような自己放電や水損失の増加を防止しつつ、鉛蓄電池の放電性能と寿命性能とを共に向上させることが、本発明の課題である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極活物質と電解液量の比を最適化することで、これらの金属の移動量を最小化し、自己放電や水損失などの増加を抑制しつつ、鉛蓄電池の寿命や容量の向上を図ろうとするものである。

【0009】すなわち、本願第一の発明は、正極活物質中に鉛以外の金属もしくは金属化合物を含む鉛蓄電池において、電解液の理論容量 A と正極活物質の理論容量 B とが $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ の関係にあることを特徴としている。

【0010】この第一の発明によれば、理論容量比 A/B を $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ とすることで、自己放電の少ない電池とすることができる。理論容量比 A/B が 0.2 よりも小さくなると、電解液量が少な過ぎてほとんど放電できなくなるため、放電容量は大きく低下する。0.4 より大きい領域では自己放電量が大きくなる。

【0011】また、本願第二の発明は、前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物が Sb もしくは Sb 化合物であり、正極活物質中に含まれる Sb 量が Pb 質量に対して 0.01～0.1 質量%とするものである。

【0012】本願第二の発明によれば、Sb 含有量が 0.01 質量%以上とすることで、寿命性能を大きく向上させることができる。Sb 含有量が 0.1 質量%を越えた領域では、この寿命性能向上の効果は鈍り、コスト等の関係から Sb 含有量の上限は 0.1 質量%程度が適当である。

【0013】そして、本願第三の発明は、前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物がSnもしくはSn化合物であり、正極活物質中に含まれるSn量がPb質量に対して0.05～2.0質量%とするものである。

【0014】本願第三の発明によれば、正極活物質中のSn含有量を0.05質量%以上とすることにより、高率(3CA)放電容量を飛躍的に増大させることができる。ただし、さらにSn含有量を増やしても放電容量の増大効果は鈍く、コスト等の関係からSn含有量の上限は2質量%程度とするのが適当である。

【0015】さらに、本願第四の発明は、前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物がSbもしくはSb化合物とSnもしくはSn化合物化合物とからなり、正極活物質中に含まれるSb量がPb質量に対して0.01～0.1質量%であり、かつ正極活物質中に含まれるSn量がPb質量に対して0.05～2.0質量%とするものである。

【0016】本願第四の発明によれば、自己放電量に変化がないものの、3CA放電容量と寿命性能とをともに著しく向上させることができる。この理由は明らかでないが、Sb、Snそれぞれ元素含有に伴う効果が相乗的に現れたものと思われる。

【0017】また、本願第五の発明においては、前記の鉛蓄電池が制御弁式鉛蓄電池であり、該セパレータがシリカ粉体をセパレータ質量に対し10～50質量%含んでいる微細繊維であるものである。

【0018】この本願第五の発明によれば、本願第一の発明における構成比の最適化に加えて、セパレータにシリカ粉体を適量混抄させたものを使用することにより、自己放電量をさらに減少させることができる。適正なシリカ混抄量としては10%～50%である。シリカの混抄量が質量比で50%以上になると、セパレータ強度が低下して、破れやすくなる。

【0019】このように、本願発明により、自己放電量や水損失の増大を招くことなく、寿命性能を向上させ、さらに放電容量を増大させることが可能となった。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、正極活物質中に鉛以外の金属もしくは金属化合物を含む鉛蓄電池において、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとの比A/Bを適正な範囲に設定し、さらに正極活物質中に適量のSbもしくはSb化合物および/またはSnもしくはSn化合物を含むことによって、自己放電量や水損失の増大を招くことなく、寿命性能を向上させ、さらに放電容量を増大させることが可能としたものである。

【0021】正極活物質に鉛以外の金属もしくは金属化合物を含ませるためには、各種の方法があり、以下に主な添加方法を列挙する。

- (1) 活物質原料である鉛粉を所定の組成とする。
- (2) 鉛粉から活物質ペーストを生成する際に、鉛以外

の金属や金属化合物を添加する。

(3) 極板化成の際に電解液に添加する。

【0022】分散性の観点から見ると、鉛粉そのものを所定組成とする(1)の方法が最も優れている。この製造方法は実施例中で詳述する。(2)の方法は、鉛粉と硫酸とを練りあわせてペーストを作製する際、原料鉛粉に金属粉、金属酸化物、金属硫酸化物などを所定量添加する。Sbであれば、酸化アンチモン、硫酸アンチモンなどが使用可能であり、Snであれば、酸化スズ、硫酸スズなどが使用可能である。(3)の方法は、硫酸電解液に金属粉、金属酸化物、金属硫酸化物を溶解させ、この電解液を電池に用いる方法である。本発明では、

(1)～(3)いずれの方法でも使用可能であり、工程に応じて選択可能である。

【0023】次に電池作製方法について述べる。作製した正極活物質を鉛合金格子に充填して正極板とし、セパレータ、負極板と重ね合わせて極板群を作製する。そして、この極板群を所定数電槽に挿入し、セル間接続や蓋の取り付けを行って、未化成電池を作製する。さらに、この未化成電池に電解液である硫酸を注入し、所定の充電を行うことで本発明の電池を完成させることができる。

【0024】本発明では、上記の注液工程において、注液する硫酸の濃度や量を、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとが $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ の関係を満たすように調整するだけでよい。また、制御弁式鉛蓄電池の場合には、セパレータにシリカ粉体を10～50質量%含んだものを用いることで、本発明の効果をさらに向上させることができる。

【0025】

【実施例】(試験A) まず、理論容量比A/Bと放電容量、自己放電量との関係を調べた。正極から放出された金属イオンは、セパレータ中の電解液を経由して負極板に達し、負極板上で析出して、自己放電等の問題を引き起こす。金属イオンはセパレータ中の電解液を経由して移動することから、移動速度はセパレータや電解液に依存するものと考えられる。移動経路が長くなったり、電解液量が少なくなったりすれば、移動速度は当然遅くなるものと予想される。

【0026】試験に供する電池を以下の方法で作製した。

【0027】正極活物質への鉛以外の金属もしくは金属化合物の添加は、鉛粉法で行った。まず、Sb、Snのそれぞれの含有量が異なるPb-Sb合金塊とPb-Sn合金塊を作製した。なお、ここでは、合金中のSb含有量を0.005～0.15質量%の範囲で変化させ、合金中のSn含有量を0.01～5質量%の範囲で変化させたものを作製した。

【0028】この鉛合金塊をボールミルに投入し、鉛粉を得た。鉛粉の酸化度は約70%とした。鉛粉中の主成

分はPbO、Pbであるが、Pb-Sb合金塊から作製した鉛粉には、これらに加えSbO、Sb等が含まれ、Pb-Sn合金塊から作製した鉛粉には、SnO、Sn等が含まれる。さらに、Pb-Sb合金塊およびPb-Sn合金塊を同時にボールミルに投入して得た鉛粉には、PbO、Pb、SbO、Sb、SnO、Sn等が含まれる。合金中のSb、Sn含有量は、鉛粉中のPbに対するSb、Sn含有量と等しくなるため、前記所定含有量の鉛粉を得ることができる。

【0029】次に、上記の鉛粉を所定量・所定濃度の硫酸と練り合わせペースト状にして鉛合金格子に充填し、その後、熟成、乾燥して未化成正極板を作製した。

【0030】この未化成正極板と、通常の方法で作製した未化成負極板とセパレータとを積層し、端子部を溶接して極板群を作製する。なお、セパレータとして、ガラス繊維100%のものを使用した。そして、これらの極板群を電槽に挿入し、セル間の接続を行い、さらに電槽に蓋を取り付けた後、所定濃度・所定量の硫酸を注入、その後化成のための通電を行う。通電終了後、弁を取り付け、制御弁式鉛蓄電池を完成させた。

【0031】電池は、定格12V、20Ahの制御弁式鉛蓄電池とした。これらの電池では、電解液量、正極活物質へのSb、Sn含有量を種々変化させた。電解液比重は、1.30とした。電解液量は、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとの比(A/B)が0.1~0.8の範囲になるよう調整した。なお、通常の制御弁式鉛蓄電池の場合、A/Bは0.6~1.0程度に設定されている。

【0032】上記の方法にて作製した鉛蓄電池について充放電試験を行った。試験条件は、次のとおりである。

〔放電容量の測定〕

放電：(a) 電流4A (0.2CA) で終止電圧10.5Vまで定電流放電

充電：電流4A (0.2CA) で放電電気量の105%充電

放電：(b) 電流60A (3CA) で終止電圧8.4Vまで定電流放電

充電：電流4A (0.2CA) で放電電気量の105%充電

〔自己放電量の測定〕

放電：電流4A (0.2CA) で終止電圧10.5Vまで定電流放電

充電：電流4A (0.2CA) で放電電気量の105%充電

放置：温度60℃で1ヶ月間放置

放電：電流4A (0.2CA) で終止電圧10.5Vまで定電流放電

充電：電流4A (0.2CA) で放電電気量の105%充電

正極活物質中のSb含有量を0.1質量%とした電池に

おける、理論容量比A/Bと0.2CAおよび3CA放電容量との関係を図1に示す。ここで、各試験電池の放電容量は、A/B=0.6とした電池における0.2CA放電容量を1として、それに対する比で表している。

【0033】理論容量比A/Bが小さくなるほど、電解液量が少なくなるため、放電容量は徐々に低下している。0.2よりも小さくなると、電解液量が少な過ぎてほとんど放電できなくなるため、放電容量は大きく低下している。したがって、大きな放電容量を得るためには、理論容量比A/Bを0.2以上とする必要がある。

【0034】次に、Sb含有量を0.1質量%とした正極活物質ならびにSn含有量を2.0質量%とした正極活物質を用いた電池における、理論容量比A/Bと自己放電量との関係を図2に示す。ここで、初期容量と60℃で1ヶ月放置した後の容量の差を自己放電量とした。正極活物質中にSbやSnを含まない場合には、自己放電量は理論容量比A/Bに関わらず一定であり、この値を1とし、これとの比を用いて各試験電池の自己放電量比を表している。

【0035】SbやSnを含有した正極活物質を用いた電池では、A/B>0.5の領域で非常に自己放電量が大きい。しかし、0.4以下の領域では自己放電量が大きく低下していることがわかる。この理由は前述したように、正極から放出された金属イオンの移動速度が、電解液制限によって遅くなるためと考えられる。自己放電が急激に小さくなる理由は不明であるが、セパレータ中の細孔による電解液の分断が起こるためではないかと思われる。

【0036】以上のことから、正極活物質に鉛以外の金属もしくは金属化合物を添加した電池において、理論容量比A/Bを0.2≤A/B≤0.4とすることで、放電容量の低下が少なく、自己放電の少ない電池とすることができる。

【0037】(試験B) 次に、正極活物質中にSbを添加した場合のSb含有量が充放電サイクル寿命性能に及ぼす影響を調査した。試験には、活物質中のSb含有量を0.005~0.15質量%の範囲で変化させた12V、20Ahの制御弁式鉛蓄電池を用いた。セパレータには、ガラス繊維100%の標準品を用い、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとの比A/Bを0.3とした。

【0038】充放電サイクル寿命試験条件は次のとおりである。

放電：電流4A (0.2CA) で終止電圧10.5Vまで定電流放電

充電：電流2A (0.1CA) で放電電気量の105%を定電流充電

試験温度：40℃

正極活物質中のSb含有量と寿命サイクル数との関係を図3に示す。放電容量が初期放電容量の60%に達する

までのサイクル数を寿命サイクル数とし、図3における縦軸の各試験電池の寿命サイクル数は、Sbを含有していない電池での寿命サイクル数を1として、その比で表している。

【0039】Sb含有量が0.01質量%以上の領域で寿命性能が大きく向上した。Sb含有量が0.1質量%を越えた領域では、この寿命性能向上の効果は鈍り、コスト等の関係からSb含有量の上限は0.1質量%程度が適当である。

【0040】(試験C)次に、正極活物質中のSnを添加した場合のSn含有量が高率(3CA)放電特性に及ぼす影響について検討した。試験には、活物質中のSn含有量を0.01~5質量%の範囲で変化させた定格12V、20Ahの制御弁式鉛蓄電池を作製し、用いた。また、比較のため、Snを含まない正極活物質を用いた同様の電池を用いた。セパレータには、ガラス繊維100%の標準品を用い、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとの比A/Bを0.3とした。

【0041】3CA放電容量の測定条件は次のとおりである。

放電：電流60A(3CA)で終止電圧8.4Vまで定電流放電

充電：電流4A(0.2CA)で放電電気量の105%充電

正極活物質中のSn含有量と3CA放電容量との関係を図4に示す。図4において、縦軸の各試験電池の3CA放電容量は、Snを含有していない電池の3CA放電容量を1として、その比で表している。

【0042】Sn含有量を0.05質量%より多くすると、3CA放電容量が、Snを含有しない場合の1.2~1.25倍になった。さらにSn含有量を増やしても3CA放電容量は大きく変化しなかったため、コスト等の関係からSn含有量の上限は2質量%程度とするのが好ましい。

【0043】なお、これらの電池について0.2CA放電容量やサイクル寿命性能も併せて調査したが、それらの特性にはSn含有量の影響は見られなかった。また、Sb含有する正極活物質を用いた電池では、3CA放電容量ならびに0.2CA放電容量にSb含有量の影響は見られなかった。

【0044】(試験D)さらに、SbとSnとを同時に添加することで、放電性能と寿命性能の両方を向上させることができるかどうかを検討した。Sbを0.05質量%、Snを1質量%含有する正極活物質を用いた電池を作製し、自己放電試験、3CA放電試験および寿命サイクル試験に供して、Sb、Snを含有していない電池との性能比較を行った。

【0045】その結果、Sbを0.05質量%、Snを1質量%含有する正極活物質を用いた電池では、Sb、Snを含有していない電池に比べて、自己放電量が1.

0.5倍とあまり変化がないものの、3CA放電容量が1.3倍に、寿命サイクル数が1.7倍にと大きく向上した。

【0046】さらに、Sb、Snをそれぞれ単独に含有した電池と性能を比較してみると、自己放電特性には殆ど差が見られなかったが、3CA放電容量は、Snを単独で含有した場合に比べて1.2倍程度に向上し、また、寿命サイクル数は、Sbを単独で含有した場合に比べて1.4倍程度に向上した。放電容量や寿命性能が向上した理由は明らかでないが、何らかの相乗作用が起ったためと思われる。

【0047】(試験E)Sb含有量を0.1質量%とした正極活物質を用い、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとの比A/Bを0.1~0.8の範囲で変化させた定格12V、20Ahの制御弁式鉛蓄電池を作製し、セパレータへのシリカ粉体混抄が自己放電特性に及ぼす影響を調査した。セパレータには、ガラス繊維100%のセパレータを標準として用い、比較としてガラス繊維にシリカ粉体を10%混抄したセパレータを用いた。

【0048】自己放電量の測定は上記試験Aでの条件と同様とした。この試験結果を図5に示す。図5における縦軸の自己放電量は、前述の図1におけると同様、正極活物質中にSbやSnを含まない場合の自己放電量との比を用いて表している。

【0049】シリカ粉体を混抄したセパレータを用いた電池では、標準のガラス繊維100%のセパレータを用いた電池に比べ、自己放電量が小さくなっていることがわかる。この理由は、セパレータ中にシリカ粉体が存在していることにより、金属イオンの移動経路がより長くなるためと考えられる。

【0050】シリカ粉体を含むセパレータを用いることにより、自己放電量を減少させることができ、そのシリカ混抄量は10%~50%が適当である。なお、シリカの混抄量が質量比で50%以上になると、セパレータ強度が低下して、破れやすくなる。

【0051】以上、詳述したように、本発明によれば自己放電を増大させることなく、放電性能や寿命性能を向上させた鉛蓄電池を得ることができる。

【0052】

【発明の効果】正極活物質中に鉛以外の金属もしくは金属化合物を含む鉛蓄電池において、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとが $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ の関係を満たすことによって、放電容量が大きく、自己放電の少ない電池とすることができる。さらに、前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物として、SbもしくはSb化合物および/またはSnもしくはSn化合物を正極活物質中に適量含有させることによって、自己放電量を増大させることなく、高率放電容量と寿命性能とをも著しく向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 理論容量比 A/B と放電容量比との関係を示す図。

【図 2】 理論容量比 A/B と自己放電量比との関係を示す図。

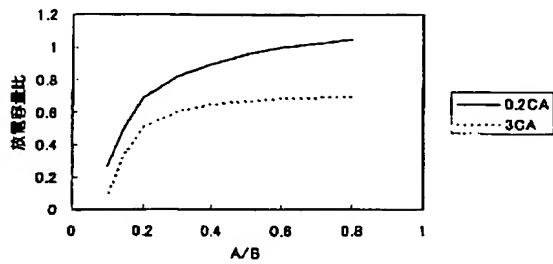
*

* 【図 3】 Sb 量と寿命サイクル比との関係を示す図。

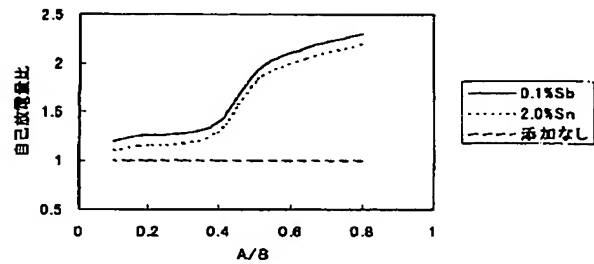
【図 4】 Sn 量と $3CA$ 放電容量との関係を示す図。

【図 5】 セパレータ種と自己放電量との関係を示す図。

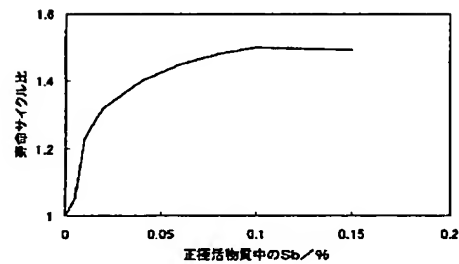
【図 1】



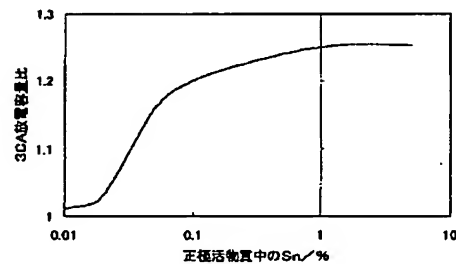
【図 2】



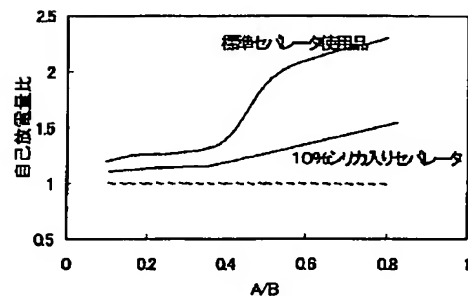
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB08 CC02 EE22 EE28

HH01

5H028 AA01 AA06 EE01 EE05 FF04

FF05 HH00 HH01

5H050 AA07 AA08 AA09 BA10 CA06

CB15 DA02 DA09 EA02 HA00

HA01

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成17年6月30日(2005.6.30)

【公開番号】特開2003-142147(P2003-142147A)

【公開日】平成15年5月16日(2003.5.16)

【出願番号】特願2001-335873(P2001-335873)

【国際特許分類第7版】

H O 1 M 10/06

H O 1 M 2/16

H O 1 M 4/14

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/62

【F I】

H O 1 M 10/06 L

H O 1 M 2/16 M

H O 1 M 4/14 Q

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/62 B

【手続補正書】

【提出日】平成16年10月21日(2004.10.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質中に鉛以外の金属もしくは金属化合物を含む鉛蓄電池において、電解液の理論容量Aと正極活物質の理論容量Bとが $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ の関係にあることを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項2】

前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物がSbもしくはSb化合物であり、正極活物質中に含まれるSb量が、Pb質量に対して $0.01 \sim 0.1$ 質量%であること、または／および前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物がSnもしくはSn化合物であり、正極活物質中に含まれるSn量が、Pb質量に対して $0.05 \sim 2.0$ 質量%であることを特徴とする請求項1記載の鉛蓄電池。

【請求項3】

前記鉛蓄電池が制御弁式鉛蓄電池であって、該セパレータがシリカ粉体をセパレータ質量に対して $10 \sim 50$ 質量%含んでいることを特徴とする請求項1、2記載の鉛蓄電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本願発明によれば、理論容量比 A/B を $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ とすることで、自己放電の少ない電池とすることができる。理論容量比 A/B が 0.2 よりも小さくなると、電解液量が少な過ぎてほとんど放電できなくなるため、放電容量は大きく低下する。 0.4

より大きい領域では自己放電量が大きくなる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

また、本願発明は、前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物がSbもしくはSb化合物であり、正極活物質中に含まれるSb量がPb質量に対して0.01～0.1質量%とするものである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本願発明によれば、Sb含有量が0.01質量%以上とすることで、寿命性能を大きく向上させることができる。Sb含有量が0.1質量%を越えた領域では、この寿命性能向上の効果は鈍り、コスト等の関係からSb含有量の上限は0.1質量%程度が適当である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

そして、本願発明は、前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物がSnもしくはSn化合物であり、正極活物質中に含まれるSn量がPb質量に対して0.05～2.0質量%とするものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本願発明によれば、正極活物質中のSn含有量を0.05質量%以上とすることにより、高率（3CA）放電容量を飛躍的に増大させることができる。ただし、さらにSn含有量を増やしても放電容量の増大効果は鈍く、コスト等の関係からSn含有量の上限は2質量%程度とするのが適当である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

さらに、本願発明は、前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物がSbもしくはSb化合物とSnもしくはSn化合物化合物とからなり、正極活物質中に含まれるSb量がPb質量に対して0.01～0.1質量%であり、かつ正極活物質中に含まれるSn量がPb質量に対して0.05～2.0質量%とするものである。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本願発明によれば、自己放電量に変化がないものの、3CA放電容量と寿命性能とをともに著しく向上させることができる。この理由は明らかでないが、Sb、Snそれぞれ元素含有に伴う効果が相乗的に現れたものと思われる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、本願発明においては、前記の鉛蓄電池が制御弁式鉛蓄電池であり、該セパレータがシリカ粉体をセパレータ質量に対し10～50質量%含んでいる微細繊維であるものである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

この本願発明によれば、前記理論容量比、および前記の鉛以外の金属もしくは金属化合物における構成比の最適化に加えて、セパレータにシリカ粉体を適量混抄させたものを使用することにより、自己放電量をさらに減少させることができる。適正なシリカ混抄量としては10%～50%である。シリカの混抄量が質量比で50%以上になると、セパレータ強度が低下して、破れやすくなる。